



PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: Kazumasa Inoue et al.

Attorney Docket No.: TKMTP127

Application No.: 10/786,622

Examiner: W.K. Cheung

Filed: February 24, 2004

Group: 1796

Title: MULTI-FUNCTIONAL ADMIXTURES  
FOR CONCRETE

Confirmation No.: 2045

CERTIFICATE OF MAILING

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as First Class Mail to: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 on March 2, 2009.

Signed: Deborah Neill  
Deborah Neill

**TRANSMITTAL OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY  
DOCUMENT**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313-1450

Sir:

Enclosed herewith is a certified copy of priority document Japan patent application No. 2003-055175 filed on March 3, 2003. Please file this document in the subject application.

Respectfully submitted,

WEAVER AUSTIN VILLENEUVE & SAMPSON LLP

Keiichi Nishimura  
Keiichi Nishimura  
Registration No. 29,093

P.O. Box 70250  
Oakland, CA 94612-0250  
(510) 663-1100

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 3 年   3 月   3 日  
Date of Application:

出 願 番 号      特 願 2 0 0 3 - 0 5 5 1 7 5  
Application Number:  
[ST. 10/C] :      [ J P 2 0 0 3 - 0 5 5 1 7 5 ]

願      人  
Applicant(s):      株式会社竹中工務店  
                         竹本油脂株式会社

2 0 0 4 年   2 月   3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号   出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 5 7 7 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 P0302251

【提出日】 平成15年 3月 3日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C04B 24/00  
C04B 24/24  
C04B 28/02

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県印西市大塚 1 丁目 5 番地 1 株式会社竹中工務店  
技術研究所内

【氏名】 井上 和政

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県印西市大塚 1 丁目 5 番地 1 株式会社竹中工務店  
技術研究所内

【氏名】 米澤 敏男

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県印西市大塚 1 丁目 5 番地 1 株式会社竹中工務店  
技術研究所内

【氏名】 三井 健郎

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県印西市大塚 1 丁目 5 番地 1 株式会社竹中工務店  
技術研究所内

【氏名】 小島 正朗

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県蒲郡市港町 2 番 5 号 竹本油脂株式会社内

【氏名】 木之下 光男

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県蒲郡市港町 2 番 5 号 竹本油脂株式会社内

【氏名】 稲垣 順司

## 【発明者】

【住所又は居所】 愛知県蒲郡市港町 2 番 5 号 竹本油脂株式会社内

【氏名】 玉木 伸二

## 【発明者】

【住所又は居所】 愛知県蒲郡市港町 2 番 5 号 竹本油脂株式会社内

【氏名】 三浦 豊司

## 【特許出願人】

【識別番号】 000003621

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区本町 4 丁目 1 番 1 3 号

【氏名又は名称】 株式会社竹中工務店

【代表者】 竹中 統一

## 【特許出願人】

【識別番号】 000210654

【住所又は居所】 愛知県蒲郡市港町 2 番 5 号

【氏名又は名称】 竹本油脂株式会社

【代表者】 竹本 ▲泰▼一

## 【代理人】

【識別番号】 100081798

【住所又は居所】 愛知県名古屋市中区上前津 2 丁目 8 番 1 4 号 矢頭ビル  
7 階

【弁理士】

【氏名又は名称】 入山 宏正

【電話番号】 052-323-7112

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007043

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 コンクリート用多機能混和剤及びコンクリート

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の A 成分、B 成分及び C 成分から成り、該 A 成分を 15～94 重量%、該 B 成分を 5～84 重量%及び該 C 成分を 0.1～5 重量%含有して成ることを特徴とするコンクリート用多機能混和剤。

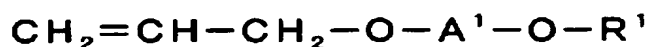
A 成分: 1) 下記の第 1 工程及び第 2 工程を経て得られるグラフト共重合体、  
2) 更に下記の第 3 工程を経て得られるグラフト共重合体の塩、以上の 1) 及び 2) から選ばれる一つ又は二つ以上。

第 1 工程: 無水マレイン酸と下記の式 1 で示される単量体とを合計で 95 モル%以上含有し且つ無水マレイン酸/該単量体 = 50/50～70/30 (モル比) の割合で含有するラジカル重合性単量体混合物をラジカル重合して、重量平均分子量 5000～70000 の共重合体を得る工程。

第 2 工程: 第 1 工程で得た共重合体 100 重量部当たり、下記の式 2 で示されるポリエーテル化合物を 0.05～5.0 重量部の割合でグラフト反応して、グラフト共重合体を得る工程。

第 3 工程: 第 2 工程で得たグラフト共重合体を、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物及びアミン類から選ばれる一つ又は二つ以上で部分中和又は完全中和処理して、グラフト共重合体の塩を得る工程。

【式 1】



【式 2】



(式 1 及び式 2 において、

R<sup>1</sup>：メチル基、アセチル基又は水素原子

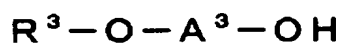
R<sup>2</sup>：炭素数 8～20 の脂肪族炭化水素基

A<sup>1</sup>：分子中に 1～150 個のオキシエチレン単位のみ又は合計 2～150 個のオキシエチレン単位とオキシプロピレン単位とで構成された（ポリ）オキシアルキレン基を有する（ポリ）アルキレングリコールから全ての水酸基を除いた残基

A<sup>2</sup>：分子中に合計 23～70 個のオキシエチレン単位とオキシプロピレン単位とで構成され且つ該オキシエチレン単位と該オキシプロピレン単位とがブロック状に付加したポリオキシアルキレン基を有するポリアルキレングリコールから全ての水酸基を除いた残基)

B 成分：下記の式 3 で示される（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテル

【式 3】



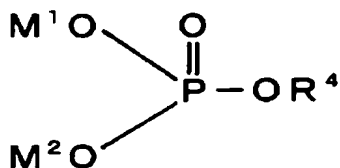
(式 3 において、

R<sup>3</sup>：炭素数 3～5 のアルキル基

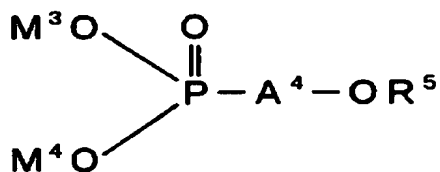
A<sup>3</sup>：分子中に 1～6 個のオキシエチレン単位のみ又はオキシプロピレン単位のみ又は合計 2～8 個のオキシエチレン単位とオキシプロピレン単位とで構成された（ポリ）オキシアルキレン基を有する（ポリ）アルキレングリコールから全ての水酸基を除いた残基)

C 成分：下記の式 4 又は式 5 で示される有機リン酸エステル

【式 4】



【式 5】



(式 4 及び式 5 において、

R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>: 炭素数 8 ~ 18 のアルキル基

A<sup>4</sup>: 1 ~ 5 個のオキシプロピレン単位で構成された (ポリ) オキシプロピレン基

M<sup>1</sup>, M<sup>2</sup>, M<sup>3</sup>, M<sup>4</sup>: 水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム又は有機アミン)

【請求項 2】 第 1 工程が、ラジカル重合性単量体混合物を溶剤の非存在下にラジカル重合して、重量平均分子量 10000 ~ 50000 の共重合体を得る工程である請求項 1 記載のコンクリート用多機能混和剤。

【請求項 3】 式 1 で示される単量体が、式 1 中の R<sup>1</sup> がメチル基又はアセチル基であり、また A<sup>1</sup> が分子中に 10 ~ 90 個のオキシエチレン単位で構成されたポリオキシエチレン基を有するポリエチレングリコールから全ての水酸基を除いた残基である場合のものである請求項 1 又は 2 記載のコンクリート用多機能混和剤。

【請求項 4】 式 2 で示されるポリエーテル化合物が、式 2 中の R<sup>2</sup> が炭素数 10 ~ 20 の脂肪族炭化水素基であり、また A<sup>2</sup> が分子中に合計 25 ~ 60 個のオキシエチレン単位とオキシプロピレン単位とで構成されたポリオキシアルキレン基を有するポリアルキレングリコールから全ての水酸基を除いた残基である場合のものである請求項 1 ~ 3 のいずれか一つの項記載のコンクリート用多機能



混和剤。

【請求項 5】 第 2 工程が、第 1 工程で得た共重合体 100 重量部当たり、式 2 で示されるポリエーテル化合物を 0.2～4 重量部の割合でグラフト反応して、グラフト共重合体を得る工程である請求項 1～4 のいずれか一つの項記載のコンクリート用多機能混和剤。

【請求項 6】 第 3 工程が、第 2 工程で得たグラフト共重合体を、アルカリ金属水酸化物で部分中和又は完全中和処理して、グラフト共重合体の塩を得る工程である請求項 1～5 のいずれか一つの項記載のコンクリート用多機能混和剤。

【請求項 7】 B 成分が、分子中に 2～4 個のオキシプロピレン単位のみで構成されたポリオキシプロピレン基を有するポリプロピレングリコールモノアルキルエーテルである請求項 1～6 のいずれか一つの項記載のコンクリート用多機能混和剤。

【請求項 8】 B 成分が、式 3 中の R<sup>3</sup> が炭素数 4 のアルキル基である場合の式 3 で示される (ポリ) アルキレングリコールモノアルキルエーテルである請求項 1～7 のいずれか一つの項記載のコンクリート用多機能混和剤。

【請求項 9】 C 成分が、式 5 中の R<sup>5</sup> が炭素数 10～16 のアルキル基であり、また M<sup>3</sup> 及び M<sup>4</sup> がアルカリ金属である場合の式 5 で示される有機リン酸エステルである請求項 1～8 のいずれか一つの項記載のコンクリート用多機能混和剤。

【請求項 10】 A 成分を 20～84 重量%、B 成分を 15～79 重量%及び C 成分を 0.3～3 重量%含有する請求項 1～9 のいずれか一つの項記載のコンクリート用多機能混和剤。

【請求項 11】 セメント 100 重量部当たり、請求項 1～10 のいずれか一つの項記載のコンクリート用多機能混和剤を 0.1～5 重量部の割合で添加して成ることを特徴とするコンクリート。

【請求項 12】 コンクリート用多機能混和剤を連行空気量が 3～6 容量%となるよう添加した AE コンクリートである請求項 11 記載のコンクリート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

**【発明の属する技術分野】**

本発明はコンクリート用多機能混和剤及びコンクリートに関する。近年、コンクリートの高品質化には、1) 経時的な低下の少ない優れた流動性を有すること、2) 得られる硬化体が優れた初期強度を発現すること、3) 得られる硬化体の乾燥収縮率が低いこと、4) 得られる硬化体が凍結融解作用に対する強い抵抗性を発揮すること、5) 得られる硬化体の中性化速度が遅いこと、以上の1)～5) の多機能が同時に要求されるようになっている。本発明は、かかる多機能をコンクリートへ同時に付与することができるコンクリート用多機能混和剤及びかかる多機能を同時に有するコンクリートに関する。

**【0002】****【従来の技術】**

従来、コンクリートに経時的な低下の少ない優れた流動性を付与するコンクリート用混和剤としてポリカルボン酸系化合物から成る各種の分散剤が知られている(例えば特許文献1～3参照)。またコンクリートから得られる硬化体の乾燥収縮を低減するコンクリート用混和剤として各種の乾燥収縮低減剤が知られている(例えば特許文献4及び5参照)。更にコンクリートに経時的な低下の少ない優れた流動性を付与すると共に該コンクリートから得られる硬化体の乾燥収縮を低減するコンクリート用混和剤も知られている(例えば特許文献6～9参照)。ところが、これら従来のコンクリート用混和剤には、これらを単独で用いる場合はいうまでもなく、これらを併用しても、近年においてコンクリートの高品質化に要求されているところの前記したような多機能を同時に充足できないという問題がある。

**【0003】****【特許文献1】**

特開昭58-74552号公報

**【特許文献2】**

特開昭63-285140号公報

**【特許文献3】**

特開平1-226757号公報

**【特許文献 4】**

特公昭 59-3430 号公報

**【特許文献 5】**

特開平 2-307849 号公報

**【特許文献 6】**

特開平 8-268741 号公報

**【特許文献 7】**

特開 2000-34151 号公報

**【特許文献 8】**

特開 2001-10853 号公報

**【特許文献 9】**

特開 2001-48620 号公報

**【0004】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明が解決しようとする課題は、1) 経時的な低下の少ない優れた流動性を有すること、2) 得られる硬化体が優れた初期強度を発現すること、3) 得られる硬化体の乾燥収縮率が低いこと、4) 得られる硬化体が凍結融解作用に対する強い抵抗性を発揮すること、5) 得られる硬化体の中性化速度が遅いこと、以上の 1)～5) の多機能をコンクリートへ同時に付与することができるコンクリート用多機能混和剤及びかかる多機能を同時に有するコンクリートを提供する処にある。

**【0005】****【課題を解決するための手段】**

しかして本発明者らは、前記の課題を解決すべく研究した結果、コンクリート用多機能混和剤としては特定の 3 成分がそれぞれ所定割合から成るものが正しく好適であり、またコンクリートとしてはかかるコンクリート用多機能混和剤をセメントに対し所定割合となるよう添加したものが正しく好適であることを見出した。

**【0006】**

すなわち本発明は、下記のA成分、B成分及びC成分から成り、該A成分を15～94重量%、該B成分を5～84重量%及び該C成分を0.1～5重量%含有して成ることを特徴とするコンクリート用多機能混和剤に係る。

【0007】

A成分：1) 下記の第1工程及び第2工程を経て得られるグラフト共重合体、  
2) 更に下記の第3工程を経て得られるグラフト共重合体の塩、以上の1) 及び2) から選ばれる一つ又は二つ以上。

【0008】

第1工程：無水マレイン酸と下記の式1で示される単量体とを合計で95モル%以上含有し且つ無水マレイン酸／該単量体＝50／50～70／30（モル比）の割合で含有するラジカル重合性単量体混合物をラジカル重合して、重量平均分子量5000～70000の共重合体を得る工程。

【0009】

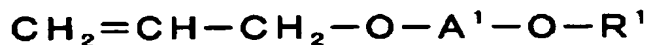
第2工程：第1工程で得た共重合体100重量部当たり、下記の式2で示されるポリエーテル化合物を0.05～5.0重量部の割合でグラフト反応して、グラフト共重合体を得る工程。

【0010】

第3工程：第2工程で得たグラフト共重合体を、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物及びアミン類から選ばれる一つ又は二つ以上で部分中和又は完全中和処理して、グラフト共重合体の塩を得る工程。

【0011】

【式1】



【0012】

【式2】



【0013】

式1及び式2において、

R<sup>1</sup>：メチル基、アセチル基又は水素原子

R<sup>2</sup>：炭素数8～20の脂肪族炭化水素基

A<sup>1</sup>：分子中に1～150個のオキシエチレン単位のみ又は合計2～150個のオキシエチレン単位とオキシプロピレン単位とで構成された（ポリ）オキシアルキレン基を有する（ポリ）アルキレングリコールから全ての水酸基を除いた残基

A<sup>2</sup>：分子中に合計23～70個のオキシエチレン単位とオキシプロピレン単位とで構成され且つ該オキシエチレン単位と該オキシプロピレン単位とがブロック状に付加したポリオキシアルキレン基を有するポリアルキレングリコールから全ての水酸基を除いた残基

【0014】

B成分：下記の式3で示される（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテル

【0015】

【式3】



【0016】

式3において、

R<sup>3</sup>: 炭素数 3～5 のアルキル基

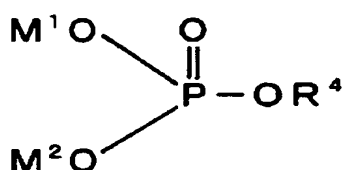
A<sup>3</sup>: 分子中に 1～6 個のオキシエチレン単位のみ又はオキシプロピレン単位のみ又は合計 2～8 個のオキシエチレン単位とオキシプロピレン単位とで構成された (ポリ) オキシアルキレン基を有する (ポリ) アルキレングリコールから全ての水酸基を除いた残基

【0017】

C 成分: 下記の式 4 又は式 5 で示される有機リン酸エステル

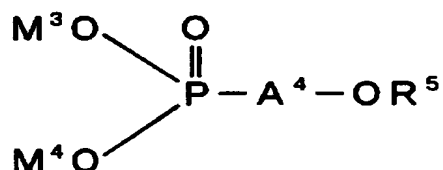
【0018】

【式 4】



【0019】

【式 5】



【0020】

式 4 及び式 5 において、

R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>: 炭素数 8～18 のアルキル基

A<sup>4</sup>: 1～5 個のオキシプロピレン単位で構成された (ポリ) オキシプロピレン基

M<sup>1</sup>, M<sup>2</sup>, M<sup>3</sup>, M<sup>4</sup>: 水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム又は有機アミン

【0021】

また本発明は、前記の本発明に係るコンクリート用多機能混和剤を、セメント 100 重量部当たり 0.1～5 重量部の割合で添加して成ることを特徴とするコ

ンクリートに係る。

#### 【0022】

先ず、本発明に係るコンクリート用多機能混和剤（以下、単に本発明の混和剤という）について説明する。本発明の混和剤は、A成分、B成分及びC成分から成るものである。

#### 【0023】

本発明の混和剤に用いるA成分は、1) 第1工程及び第2工程を経て得られるグラフト共重合体、2) 更に第3工程を経て得られるグラフト共重合体の塩、以上の1) 及び2) から選ばれる一つ又は二つ以上である。したがってA成分には、1) のグラフト共重合体から選ばれる一つ又は二つ以上、2) のグラフト共重合体の塩から選ばれる一つ又は二つ以上、これらの混合物が含まれる。

#### 【0024】

第1工程は、ラジカル重合性単量体混合物をラジカル重合して、共重合体を得る工程である。ラジカル重合性単量体混合物としては、無水マレイン酸と式1で示される単量体とを合計で95モル%以上含有し且つ無水マレイン酸/該単量体 = 50/50 ~ 70/30 (モル比) の割合、好ましくは55/45 ~ 65/35 (モル比) の割合で含有するものを用いる。

#### 【0025】

式1で示される単量体において、式1中のR<sup>1</sup>としては、メチル基、アセチル基又は水素原子が挙げられるが、なかでもメチル基又はアセチル基が好ましい。

#### 【0026】

式1で示される単量体において、式1中のA<sup>1</sup>としては、1) 分子中にオキシエチレン単位のみで構成された(ポリ)オキシエチレン基を有する(ポリ)エチレングリコールから全ての水酸基を除いた残基、2) 分子中にオキシエチレン単位とオキシプロピレン単位とで構成された(ポリ)オキシエチレン(ポリ)オキシプロピレン基を有する(ポリ)エチレン(ポリ)プロピレングリコールから全ての水酸基を除いた残基が挙げられるが、1) の場合が好ましい。2) の場合には、オキシエチレン単位とオキシプロピレン単位との結合様式は、ランダム結合、ブロック結合のいずれでもよいが、ランダム結合が好ましい。A<sup>1</sup>を構成する

オキシエチレン単位等のオキシアルキレン単位の繰返し数は1～150とするが、10～90とするのが好ましい。

#### 【0027】

以上説明した式1で示される単量体の具体例としては、1)  $\alpha$ -アリル- $\omega$ -アセチル- (ポリ) オキシエチレン、2)  $\alpha$ -アリル- $\omega$ -アセチル- (ポリ) オキシエチレン (ポリ) オキシプロピレン、3)  $\alpha$ -アリル- $\omega$ -メトキシ- (ポリ) オキシエチレン、4)  $\alpha$ -アリル- $\omega$ -メトキシ- (ポリ) オキシエチレン (ポリ) オキシプロピレン、5)  $\alpha$ -アリル- $\omega$ -ヒドロキシ- (ポリ) オキシエチレン、6)  $\alpha$ -アリル- $\omega$ -ヒドロキシ- (ポリ) オキシエチレン (ポリ) オキシプロピレン等が挙げられる。

#### 【0028】

第1工程で用いるラジカル重合性単量体混合物は、無水マレイン酸と式1で示される単量体とを合計で95モル%以上含有するものであり、言い換えれば、他のラジカル重合性単量体を5モル%以下の範囲内で含有するものである。かかる他のラジカル重合性単量体としては、スチレン、酢酸ビニル、アクリル酸、アクリル酸塩、アクリル酸アルキル、(メタ) アリルスルホン酸、(メタ) アリルスルホン酸塩等が挙げられる。

#### 【0029】

第1工程では、以上説明したラジカル重合性単量体混合物にラジカル開始剤を加えてラジカル重合させ、重量平均分子量5000～70000、好ましくは10000～50000の共重合体を得る。本発明において、重量平均分子量はGPC法によるプルラン換算の重量平均分子量を意味する。前記のラジカル重合には、1) ラジカル重合性単量体混合物を溶剤を用いないでラジカル重合する方法、2) ラジカル重合性単量体混合物をベンゼン、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン、ジオキサン等の溶剤に溶解してラジカル重合する方法が挙げられるが、1) の方法が好ましい。1) の方法は例えば、ラジカル重合性単量体混合物を反応缶に仕込み、これに窒素雰囲気下でラジカル開始剤を加え、60～90℃で5～10時間ラジカル重合反応させて、共重合体を得る方法である。溶剤を用いない1) の方法でも、溶剤を用いる2) の方法でもラジカル重合反応を制



御して所望の共重合体を得るためには、ラジカル開始剤やラジカル連鎖移動剤の種類及び使用量、重合温度、重合時間等を適宜選択する。ここで用いるラジカル開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系開始剤、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、クメンハイドロパーオキサイド等の有機過酸化物系開始剤等が挙げられる。

#### 【0030】

第2工程は、第1工程で得た共重合体に式2で示されるポリエーテル化合物をグラフト反応して、グラフト共重合体を得る工程である。

#### 【0031】

式2で示されるポリエーテル化合物において、式2中の $R^2$ としては、1) オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、イソオクタデシル基、ドゥオデシル基等の炭素数8～20の飽和脂肪族炭化水素基、2) デセニル基、テトラデセニル基、オクタデセニル基、エイコセニル基等の炭素数8～20の不飽和脂肪族炭化水素基が挙げられるが、なかでも炭素数10～20の脂肪族炭化水素基が好ましく、炭素数12～18の不飽和脂肪族炭化水素基がより好ましい。

#### 【0032】

式2で示されるポリエーテル化合物において、式2中の $A^2$ は、分子中にオキシエチレン単位とオキシプロピレン単位とで構成され且つ該オキシエチレン単位と該オキシプロピレン単位とがブロック状に付加したポリオキシアルキレン基を有するポリアルキレングリコールから全ての水酸基を除いた残基である。 $A^2$ を構成するオキシエチレン単位及びオキシプロピレン単位の繰返し数は合計で23～70とするが、25～60とするのが好ましい。以上説明した式2で示されるポリエーテル化合物は、炭素数8～20の脂肪族アルコール1モルに対してエチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドとを合計23～70モルの割合でブロック状に付加反応させる公知の方法で合成できる。

#### 【0033】

第2工程では、第1工程で得た共重合体100重量部当たり、以上説明したような式2で示されるポリエーテル化合物を0.05～5重量部の割合、好ましくは0.2～4重量部の割合でグラフト反応してグラフト共重合体を得る。かかるグラフト反応には、公知の方法を適用できる。例えば、第1工程で得た共重合体と、式2で示されるポリエーテル化合物と、塩基性触媒とを反応缶に仕込み、窒素雰囲気とした後、100℃で4～6時間グラフト反応させ、グラフト共重合体を得ることができる。ここで塩基性触媒としては、酸無水物とアルコールとの開環エステル化反応に用いる公知のものを使用できるが、なかでもアミン触媒が好ましく、低級アルキルアミンがより好ましい。

#### 【0034】

第3工程は、第2工程で得たグラフト共重合体を、塩基性化合物で部分中和又は完全中和処理して、グラフト共重合体の塩を得る工程である。かかる塩基性化合物としては、1) 水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、2) 水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属水酸化物、3) アンモニア、トリエタノールアミン等のアミン類が挙げられるが、アルカリ金属水酸化物が好ましい。

#### 【0035】

本発明の混和剤に用いるB成分は、式3で示される(ポリ)アルキレングリコールモノアルキルエーテルである。式3で示される(ポリ)アルキレングリコールモノアルキルエーテルにおいて、式3中の $R^3$ は炭素数3～5のアルキル基であるが、かかる $R^3$ としては、炭素数4のアルキル基、すなわちノルマルブチル基、イソブチル基、セカンダリーブチル基、ターシャリーブチル基が好ましく、なかでもターシャリーブチル基がより好ましい。かかる $R^3$ で片末端を封鎖した式3で示される(ポリ)アルキレングリコールモノアルキルエーテルには、1) 分子中に1～6個のオキシエチレン単位のみで構成された(ポリ)オキシエチレン基を有する(ポリ)エチレングリコールモノアルキルエーテル、2) 分子中に1～6個のオキシプロピレン単位のみで構成された(ポリ)オキシプロピレン基を有するポリプロピレングリコールモノアルキルエーテル、3) 分子中に合計2～8個のオキシエチレン単位とオキシプロピレン単位とで構成されたポリオキシ

アルキレン基を有するポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルが含まれ、3) の場合にはオキシエチレン単位とオキシプロピレン単位の結合様式はランダム状でもブロック状でもよいが、かかる (ポリ) アルキレングリコールモノアルキルエーテルとしては、分子中に 2 ~ 4 個のオキシプロピレン単位で構成されたポリオキシプロピレン基を有するポリプロピレングリコールモノアルキルエーテルが好ましい。

#### 【0036】

本発明の混和剤に用いる C 成分は、式 4 又は式 5 で示される有機リン酸エステルである。式 4 で示される有機リン酸エステルは分子中に炭素数 8 ~ 18 のアルキル基を有する有機リン酸エステルである。かかる式 4 で示される有機リン酸エステルには、式 4 中の  $M^1$  及び  $M^2$  が水素である場合のアルキルリン酸モノエステル、該アルキルリン酸モノエステルのアルカリ金属塩、該アルキルリン酸モノエステルのアルカリ土類金属塩、該アルキルリン酸モノエステルのアンモニウム塩、該アルキルリン酸モノエステルの有機アミン塩が含まれる。また式 5 で示される有機リン酸エステルは分子中に炭素数 8 ~ 18 のアルキル基と 1 ~ 5 個のオキシプロピレン単位で構成された (ポリ) オキシプロピレン基を有する有機リン酸エステルである。かかる式 5 で示される有機リン酸エステルには、式 5 中の  $M^3$  及び  $M^4$  が水素である場合の (ポリ) オキシプロピレンモノアルキルエーテルリン酸モノエステル、該 (ポリ) オキシプロピレンモノアルキルエーテルリン酸モノエステルのアルカリ金属塩、該 (ポリ) オキシプロピレンモノアルキルエーテルリン酸モノエステルのアルカリ土類金属塩、該 (ポリ) オキシプロピレンモノアルキルエーテルリン酸モノエステルのアンモニウム塩、該 (ポリ) オキシプロピレンモノアルキルエーテルリン酸モノエステルの有機アミン塩が含まれる。なかでも、有機リン酸エステルとしては、式 5 中の  $R^5$  が炭素数 10 ~ 16 のアルキル基であり、また  $M^3$  及び  $M^4$  がアルカリ金属である場合の式 5 で示される有機リン酸エステルが好ましく、更に式 5 中の  $A^4$  が 1 ~ 5 個のオキシプロピレン単位で構成された (ポリ) オキシプロピレン基である場合の式 5 で示される有機リン酸エステルがより好ましい。

#### 【0037】

式4で示される有機リン酸エステルは公知の方法で合成できる。例えば、炭素数8～18の高級アルコールに無水リン酸を反応させた後、有機溶媒を用いて再結晶することにより、式4中のM<sup>1</sup>及びM<sup>2</sup>が水素である場合のアルキルリン酸モノエステルを合成でき、またこのアルキルリン酸モノエステルを水酸化アルカリで中和することにより、アルキルリン酸モノエステルアルカリ金属塩を合成できる。式5で示される有機リン酸エステルは、前記の高級アルコールの代わりに、(ポリ)オキシプロピレンモノアルキルエーテルを用いることにより合成できる。

#### 【0038】

本発明の混和剤は、以上説明したようなA成分、B成分及びC成分から成るものであって、A成分を15～94重量%、好ましくは20～84重量%、B成分を5～84重量%、好ましくは15～79重量%、C成分を0.1～5重量%、好ましくは0.3～3重量%（合計100重量%）含有して成るものである。

#### 【0039】

次に、本発明に係るコンクリート（以下、単に本発明のコンクリートという）について説明する。本発明のコンクリートは、コンクリートの基本的な調製材であるセメント、細骨材、粗骨材及び水等から成るものであって、セメント100重量部当たり、以上説明したような本発明の混和剤を0.1～5重量部の割合で、好ましくは0.15～3.5重量部の割合で添加して成るものである。

#### 【0040】

本発明のコンクリートの調製に用いるセメントとしては、普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント、中庸熱ポルトランドセメント等の各種ポルトランドセメントの他に、高炉セメント、フライアッシュセメント、シリカフェームセメント等の各種混合セメントが挙げられる。また細骨材としては、川砂、山砂、海砂、砕砂等が挙げられ、更に粗骨材としては、川砂利、碎石、軽量骨材等が挙げられる。

#### 【0041】

本発明のコンクリートにおいて、これを硬化させた硬化体に凍結融解作用に対する強い抵抗性をより充分に発揮させるためには、本発明の混和剤をこれによる

連行空気量が3～6容量%となるよう添加するのが好ましい。本発明の混和剤によると、かかる連行空気量の調整は容易であり、前記したA成分、B成分及びC成分のうちで連行空気量に影響の大きいC成分の含有割合を調節した本発明の混和剤を添加することによって、好ましくはC成分を0.3～3重量%含有する本発明の混和剤をセメント100重量部当たり0.15～3.5重量部の割合で添加することによって、連行空気量を3～6容量%に調整できる。かくして連行空気量を調整したコンクリートは所謂AEコンクリートである。

#### 【0042】

本発明のコンクリートを調製するときは、本発明の効果を損なわない範囲内で、凝結促進剤、凝結遅延剤、防水剤、防腐剤、防錆剤等の他の添加剤を併用することができる。

#### 【0043】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の混和剤の実施形態としては、次の1)～15)が挙げられる。

1) 下記のA成分を50重量%、B成分を49重量%及びC成分を1重量%（合計100重量%）含有して成る混和剤。

A成分：下記の第1工程及び第2工程を経て得られるグラフト共重合体（a-1）。

第1工程：無水マレイン酸と $\alpha$ -アリル- $\omega$ -メチル-ポリオキシエチレン（オキシエチレン単位の繰返し数33、以下 $n=33$ とする）とを合計で100モル%含有し且つ無水マレイン酸/ $\alpha$ -アリル- $\omega$ -メチル-ポリオキシエチレン（ $n=33$ ）=60/40（モル比）の割合で含有するラジカル重合性単量体混合物をラジカル重合して、重量平均分子量28000の共重合体を得る工程。

第2工程：第1工程で得た共重合体100重量部当たり、 $\alpha$ -オレイル- $\omega$ -ヒドロキシーポリオキシエチレン（ $n=6$ ）ポリオキシプロピレン（オキシプロピレン単位の繰返し数43、以下 $m=43$ とする）を3重量部の割合でグラフト反応して、グラフト共重合体（a-1）を得る工程。

B成分：ジプロピレングリコールモノターシャリーブチルエーテル

C成分：オキシプロピレンデシルエーテルリン酸モノエステルのナトリウム塩

## 【0044】

2) 下記のA成分を50重量%、B成分を49重量%及びC成分を1重量% (合計100重量%) 含有して成る混和剤。

A成分: 下記の第1工程及び第2工程を経て得られるグラフト共重合体 (a-2)。

第1工程: 無水マレイン酸と  $\alpha$ -アリル- $\omega$ -メチル-ポリオキシエチレン ( $n=70$ ) とを合計で100モル%含有し且つ無水マレイン酸/ $\alpha$ -アリル- $\omega$ -メチル-ポリオキシエチレン ( $n=70$ ) = 60/40 (モル比) の割合で含有するラジカル重合性単量体混合物をラジカル重合して、重量平均分子量42300の共重合体を得る工程。

第2工程: 第1工程で得た共重合体100重量部当たり、 $\alpha$ -ラウリル- $\omega$ -ヒドロキシ-ポリオキシエチレン ( $n=3$ ) ポリオキシプロピレン ( $m=32$ ) を1.5重量部の割合でグラフト反応して、グラフト共重合体 (a-2) を得る工程。

B成分: ジプロピレングリコールモノターシャリブチルエーテル

C成分: オキシプロピレンデシルエーテルリン酸モノエステルのナトリウム塩

## 【0045】

3) 下記のA成分を50重量%、B成分を49重量%及びC成分を1重量% (合計100重量%) 含有して成る混和剤。

A成分: 下記の第1工程及び第2工程を経て得られるグラフト共重合体 (a-3)。

第1工程: 無水マレイン酸と  $\alpha$ -アリル- $\omega$ -アセチル-ポリオキシエチレン ( $n=10$ ) とを合計で100モル%含有し且つ無水マレイン酸/ $\alpha$ -アリル- $\omega$ -アセチル-ポリオキシエチレン ( $n=10$ ) = 60/40 (モル比) の割合で含有するラジカル重合性単量体混合物をラジカル重合して、重量平均分子量15000の共重合体を得る工程。

第2工程: 第1工程で得た共重合体100重量部当たり、 $\alpha$ -オレイル- $\omega$ -ヒドロキシ-ポリオキシエチレン ( $n=6$ ) ポリオキシプロピレン ( $m=43$ ) を0.3重量部の割合でグラフト反応して、グラフト共重合体 (a-3) を得る

工程。

B成分：ジプロピレングリコールモノターシャリブチルエーテル

C成分：オキシプロピレンデシルエーテルリン酸モノエステルのナトリウム塩

【0046】

4) 下記のA成分を50重量%、B成分を49重量%及びC成分を1重量% (合計100重量%) 含有して成る混和剤。

A成分：下記の第1工程及び第2工程を経て得られるグラフト共重合体 (a-4)。

第1工程：無水マレイン酸と $\alpha$ -アリル- $\omega$ -アセチル-ポリオキシエチレン ( $n=50$ ) とを合計で100モル%含有し且つ無水マレイン酸/ $\alpha$ -アリル- $\omega$ -アセチル-ポリオキシエチレン ( $n=50$ ) = 60/40 (モル比) の割合で含有するラジカル重合性単量体混合物をラジカル重合して、重量平均分子量33400の共重合体を得る工程。

第2工程：第1工程で得た共重合体100重量部当たり、 $\alpha$ -オレイル- $\omega$ -ヒドロキシ-ポリオキシエチレン ( $n=6$ ) ポリオキシプロピレン ( $m=43$ ) を0.8重量部の割合でグラフト反応して、グラフト共重合体 (a-4) を得る工程。

B成分：ジプロピレングリコールモノターシャリブチルエーテル

C成分：オキシプロピレンデシルエーテルリン酸モノエステルのナトリウム塩

【0047】

5) 下記のA成分を50重量%、B成分を49重量%及びC成分を1重量% (合計100重量%) 含有して成る混和剤。

A成分：下記の第1工程及び第2工程を経て得られるグラフト共重合体 (a-5)。

第1工程：無水マレイン酸と $\alpha$ -アリル- $\omega$ -ヒドロキシ-ポリオキシエチレン ( $n=80$ ) ポリオキシプロピレン ( $m=10$ ) とスチレンとを合計で100モル%含有し且つ無水マレイン酸/ $\alpha$ -アリル- $\omega$ -ヒドロキシ-ポリオキシエチレン ( $n=80$ ) ポリオキシプロピレン ( $m=10$ ) /スチレン=58/40/2 (モル比) の割合で含有するラジカル重合性単量体混合物をラジカル重合し

て、重量平均分子量 47500 の共重合体を得る工程。

第 2 工程：第 1 工程で得た共重合体 100 重量部当たり、 $\alpha$ -ラウリル- $\omega$ -ヒドロキシ-ポリオキシエチレン ( $n=3$ ) ポリオキシプロピレン ( $m=32$ ) を 4 重量部の割合でグラフト反応して、グラフト共重合体 (a-5) を得る工程。

B 成分：ジプロピレングリコールモノターシャリブチルエーテル

C 成分：オキシプロピレンデシルエーテルリン酸モノエステルのナトリウム塩

【0048】

6) 下記の A 成分を 50 重量%、B 成分を 49 重量% 及び C 成分を 1 重量% (合計 100 重量%) 含有して成る混和剤。

A 成分：前記のグラフト共重合体 (a-1) を更に下記の第 3 工程に供して得られるグラフト共重合体の塩 (a-6)。

第 3 工程：グラフト共重合体 (a-1) を水酸化ナトリウムで部分中和処理して、グラフト共重合体の塩 (a-6) を得る工程。

B 成分：ジプロピレングリコールモノターシャリブチルエーテル

C 成分：オキシプロピレンデシルエーテルリン酸モノエステルのナトリウム塩

【0049】

7) 下記の A 成分を 50 重量%、B 成分を 49 重量% 及び C 成分を 1 重量% (合計 100 重量%) 含有して成る混和剤。

A 成分：前記のグラフト共重合体 (a-3) を更に下記の第 3 工程に供して得られるグラフト共重合体の塩 (a-7)。

第 3 工程：グラフト共重合体 (a-3) を水酸化ナトリウムで完全中和処理して、グラフト共重合体の塩 (a-7) を得る工程。

B 成分：ジプロピレングリコールモノターシャリブチルエーテル

C 成分：オキシプロピレンデシルエーテルリン酸モノエステルのナトリウム塩

【0050】

8) 下記の A 成分を 50 重量%、B 成分を 49 重量% 及び C 成分を 1 重量% (合計 100 重量%) 含有して成る混和剤。

A 成分：前記のグラフト共重合体 (a-5) を更に下記の第 3 工程に供して得



られるグラフト共重合体の塩（a-8）。

第3工程：グラフト共重合体（a-5）を水酸化ナトリウムで完全中和処理して、グラフト共重合体の塩（a-8）を得る工程。

B成分：ジプロピレングリコールモノターシャリブチルエーテル

C成分：オキシプロピレンデシルエーテルリン酸モノエステルのナトリウム塩  
【0051】

9) 下記のA成分を50重量%、B成分を48.7重量%及びC成分を1.3重量%（合計100重量%）含有して成る混和剤。

A成分：前記のグラフト共重合体（a-1）。

B成分：ジプロピレングリコールモノイソブチルエーテル

C成分：分子中に3個のオキシプロピレン単位で構成されたポリオキシプロピレン基を有するポリオキシプロピレンデシルエーテルリン酸モノエステルのカリウム塩

【0052】

10) 下記のA成分を25重量%、B成分を72.8重量%及びC成分を2.2重量%（合計100重量%）含有して成る混和剤。

A成分：前記のグラフト共重合体（a-2）。

B成分：テトラプロピレングリコールモノイソプロピルエーテル

C成分：分子中に3個のオキシプロピレン単位で構成されたポリオキシプロピレン基を有するポリオキシプロピレンデシルエーテルリン酸モノエステルのカリウム塩

【0053】

11) 下記のA成分を25重量%、B成分を74重量%及びC成分を1重量%（合計100重量%）含有して成る混和剤。

A成分：前記のグラフト共重合体（a-3）。

B成分：ジエチレングリコールモノノルマルブチルエーテル

C成分：分子中に3個のオキシプロピレン単位で構成されたポリオキシプロピレン基を有するポリオキシプロピレンデシルエーテルリン酸モノエステルのカリウム塩

**【0054】**

12) 下記のA成分を75重量%、B成分を23重量%及びC成分を2重量% (合計100重量%) 含有して成る混和剤。

A成分: 前記のグラフト共重合体(a-4)。

B成分: 分子中に1個のオキシプロピレン単位と1個のオキシエチレン単位とで構成されたオキシアルキレン基を有するイソアミルエーテル

C成分: テトラデシルリン酸モノエステルのナトリウム塩

**【0055】**

13) 下記のA成分を75重量%、B成分を22.8重量%及びC成分を2.2重量% (合計100重量%) 含有して成る混和剤。

A成分: 前記のグラフト共重合体(a-5)。

B成分: 分子中に2個のオキシプロピレン単位と2個のオキシエチレン単位とで構成されたポリオキシアルキレン基を有するポリアルキレングリコールモノノルマルブチルエーテル

C成分: テトラデシルリン酸モノエステルのナトリウム塩

**【0056】**

14) 下記のA成分を75重量%、B成分を23.7重量%及びC成分を1.3重量% (合計100重量%) 含有して成る混和剤。

A成分: 前記のグラフト共重合体(a-1)。

B成分: ジプロピレングリコールモノターシャリーブチルエーテル

C成分: オキシプロピレンジシルエーテルリン酸モノエステルのナトリウム塩

**【0057】**

15) 下記のA成分を25重量%、B成分を74.5重量%及びC成分を0.5重量% (合計100重量%) 含有して成る混和剤。

A成分: 前記のグラフト共重合体(a-1)。

B成分: ジプロピレングリコールモノターシャリーブチルエーテル

C成分: オキシプロピレンジシルエーテルリン酸モノエステルのナトリウム塩

**【0058】**

また、本発明のコンクリートの実施形態としては下記の16) が挙げられる。

16) セメント、細骨材及び粗骨材の混合物に、連行空気量が3～6容量%となるよう、前記した1)～15)のいずれかの混和剤をセメント100重量部当たり0.15～3.5重量部の割合となるよう練り混ぜ水と共に加え、混練して成るコンクリート。

#### 【0059】

以下、本発明の構成及び効果をより具体的にするため、実施例等を挙げるが、本発明が該実施例に限定されるというものではない。尚、以下の実施例等において、別に記載しない限り、%は重量%を、また部は重量部を意味する。

#### 【0060】

##### 【実施例】

##### 試験区分1 (A成分のグラフト共重合体等の合成)

##### ・グラフト共重合体(a-1)の合成

無水マレイン酸157g(1.6モル)及び $\alpha$ -アリル- $\omega$ -メチル-ポリオキシエチレン( $n=33$ )512g(1.0モル)を反応容器に仕込み、攪拌しながら均一に溶解した後、雰囲気を窒素置換した。反応系の温度を温水浴にて70℃に保ち、アゾビスイソブチロニトリル3gを投入しラジカル重合反応を開始した。更にアゾビスイソブチロニトリル5gを分割投入し、ラジカル重合反応を4時間継続して反応を完結した。得られた共重合体を分析したところ、原料換算で、無水マレイン酸/ $\alpha$ -アリル- $\omega$ -メチル-ポリオキシエチレン( $n=33$ )=60/40(モル比)の割合で有する、重量平均分子量28000の共重合体であった。次いで、この共重合体100gと、オレイルアルコール1モル当たりエチレンオキサイド6モル及びプロピレンオキサイド4.3モルをブロック状に付加した $\alpha$ -オレイル- $\omega$ -ヒドロキシーポリオキシエチレン( $n=6$ )ポリオキシプロピレン( $m=4.3$ )3gと、触媒としてトリブチルアミン2gとを反応容器に仕込み、雰囲気を窒素置換した。反応系の温度を攪拌しながら90℃に保ち、4時間グラフト反応を続け、グラフト共重合体(a-1)を得た。

#### 【0061】

・A成分のグラフト共重合体(a-2)～(a-5)及び(r-1)～(r-5)の合成

グラフト共重合体 (a - 1) の合成と同様にして、グラフト共重合体 (a - 2) ~ (a - 5) 及び (r - 1) ~ (r - 5) を合成した。

#### 【 0 0 6 2 】

・グラフト共重合体の塩 (a - 6) の合成

前記のグラフト共重合体 (a - 1) の 4 0 % 水溶液 2 5 0 g を反応容器に仕込み、攪拌しながら 3 0 % 水酸化ナトリウム水溶液 1 4 g を徐々に加え、部分中和処理を行なってグラフト共重合体の部分中和塩 (a - 6) を得た。グラフト共重合体の部分中和塩 (a - 6) の中和度は 6 0 % であった。

#### 【 0 0 6 3 】

・グラフト共重合体の塩 (a - 7) の合成

前記のグラフト共重合体 (a - 3) の 4 0 % 水溶液 2 5 0 g を反応容器に仕込み、攪拌しながら 3 0 % 水酸化ナトリウム水溶液 5 6 g を徐々に加え、完全中和処理を行なってグラフト共重合体の塩 (a - 7) を得た。

#### 【 0 0 6 4 】

・グラフト共重合体の塩 (a - 8) の合成

前記のグラフト共重合体 (a - 5) の 4 0 % 水溶液 2 5 0 g を反応容器に仕込み、攪拌しながら 3 0 % 水酸化ナトリウム水溶液 9 g を徐々に加え、完全中和処理を行なってグラフト共重合体の塩 (a - 8) を得た。以上で合成した各グラフト共重合体等の内容を表 1 にまとめて示した。

【0065】

【表1】

グラフト共重合体等の種類	第1工程							第2工程		第3工程 中和処理に用いた塩基性化合物の種類
	単量体の仕込み比率 (モル%)						重量平均分子量	式2で示されるポリエーテル化合物等		
	無水マレイン酸(1)		式1で示される単量体等(2)		その他の単量体				(1)/(2)モル比	
	モル%	種類	モル%	種類	モル%					
a-1	60	d-1	40			60/40	28000	f1	3.0	
a-2	60	d-2	40			60/40	42300	f2	1.5	
a-3	60	d-3	40			60/40	15000	f1	0.3	
a-4	60	d-4	40			60/40	33400	f1	0.8	
a-5	58	d-5	40	e-1	2	59/41	47500	f2	4.0	
a-6	60	d-1	40			60/40	28000	f1	3.0	*2
a-7	60	d-3	40			60/40	15000	f1	0.3	*2
a-8	58	d-5	40	e-1	2	59/41	47500	f2	4.0	*2
r-1	60	d-1	40			60/40	15000	f1	0.01	
r-2	60	d-1	40			60/40	15000	f1	10	
r-3	60	d-3	40			60/40	28000	f-1	3.0	
r-4	50	d-4	40	e-1	10	55/45	31000	f-2	3.0	
r-5	60	dr-1	40			60/40	82000	f2	2.5	

【0066】

表1において、

\*1: 第1工程で得た共重合体100部に対してグラフト反応させた式2で示されるポリエーテル化合物等の部

\*2: 水酸化ナトリウム

d-1:  $\alpha$ -アリル- $\omega$ -メチル-ポリオキシエチレン (n=33)

d-2:  $\alpha$ -アリル- $\omega$ -メチル-ポリオキシエチレン (n=70)

d-3:  $\alpha$ -アリル- $\omega$ -アセチル-ポリオキシエチレン (n=10)

d-4:  $\alpha$ -アリル- $\omega$ -アセチル-ポリオキシエチレン (n=50)

d-5:  $\alpha$ -アリル- $\omega$ -ヒドロキシ-ポリオキシエチレン (n=80) ポリオキシプロピレン (m=10)

e-1: スチレン

f-1:  $\alpha$ -オレイル- $\omega$ -ヒドロキシ-ポリオキシエチレン (n=6) ポリ

オキシプロピレン ( $m=43$ )

f-2:  $\alpha$ -ラウリル- $\omega$ -ヒドロキシ-ポリオキシエチレン ( $n=3$ ) ポリ

オキシプロピレン ( $m=32$ )

d r-1:  $\alpha$ -アリル- $\omega$ -アセチル-ポリオキシエチレン ( $n=160$ )

f r-1:  $\alpha$ -ラウリル- $\omega$ -ヒドロキシ-ポリオキシエチレン ( $n=15$ )

f r-2:  $\alpha$ -オレイル- $\omega$ -ヒドロキシ-ポリオキシエチレン ( $n=50$ )

### 【0067】

試験区分2 (混和剤の調製)

実施例1

A成分として試験区分1で合成したグラフト共重合体(a-1)50部、B成分としてジプロピレングリコールモノターシャリブチルエーテル49部及びC成分としてオキシプロピレンデシルエーテルリン酸モノエステルのナトリウム塩1部を混合して、混和剤(P-1)を調製した。

### 【0068】

実施例2～15及び比較例1～13

実施例1の混和剤(P-1)と同様にして、実施例2～15の混和剤(P-2)～(P-15)及び比較例1～13の混和剤(R-1)～(R-13)を調製した。以上の各例で調製した混和剤の内容を表2にまとめて示した。

【0069】

【表2】

区 分	種 類	A成分		B成分		C成分		その他	
		種類	割合 (部)	種類	割合 (部)	種類	割合 (部)	種類	割合 (部)
実施例	1	P-1	a-1	50	b-1	49	c-1	1	
	2	P-2	a-2	50	b-1	49	c-1	1	
	3	P-3	a-3	50	b-1	49	c-1	1	
	4	P-4	a-4	50	b-1	49	c-1	1	
	5	P-5	a-5	50	b-1	49	c-1	1	
	6	P-6	a-6	50	b-1	49	c-1	1	
	7	P-7	a-7	50	b-1	49	c-1	1	
	8	P-8	a-8	50	b-1	49	c-1	1	
	9	P-9	a-1	50	b-2	48.7	c-2	1.3	
	10	P-10	a-2	25	b-3	72.8	c-2	2.2	
	11	P-11	a-3	25	b-4	74	c-2	1	
	12	P-12	a-4	75	b-5	23	c-3	2	
	13	P-13	a-5	75	b-6	22.8	c-3	2.2	
	14	P-14	a-1	75	b-1	23.7	c-1	1.3	
	15	P-15	a-1	25	b-1	74.5	c-1	0.5	
比較例	1	R-1			b-1	49.9	c-1	0.1	r-1 50
	2	R-2			b-2	47	c-1	3	r-2 50
	3	R-3			b-2	49.8	c-2	0.2	r-3 50
	4	R-4			b-3	49.8	c-2	0.2	r-4 50
	5	R-5			b-3	49.5	c-3	0.5	r-5 50
	6	R-6	a-1	97	b-1	2	c-1	1	
	7	R-7	a-1	10	b-1	89.5	c-1	0.5	
	8	R-8	a-1	5	b-2	94.2	c-2	0.8	
	9	R-9	a-1	50	b-1	49.5		*3	0.5
	10	R-10	a-1	50	b-2	43	c-1	7	
	11	R-11					c-1	1	*4 99
	12	R-12			b-2	49.7	c-2	0.3	*4 50
	13	R-13					c-1	1.5	*5 98.5

【0070】

表2において、

a-1～a-8, r-1～r-5:試験区分1で合成したグラフト共重合体等

b-1:ジプロピレングリコールモノターシャリブチルエーテル

b-2:ジプロピレングリコールモノイソブチルエーテル

b-3:テトラプロピレングリコールモノイソプロピルエーテル

b-4:ジエチレングリコールモノノルマルブチルエーテル

b-5:分子中に1個のオキシプロピレン単位と1個のオキシエチレン単位と

で構成されたオキシアルキレン基を有するイソアミルエーテル

b-6: 分子中に2個のオキシプロピレン単位と2個のオキシエチレン単位とで構成されたポリオキシアルキレン基を有するポリアルキレングリコールモノノルマルブチルエーテル

c-1: オキシプロピレンデシルエーテルリン酸モノエステルのナトリウム塩

c-2: 分子中に3個のオキシプロピレン単位で構成されたポリオキシプロピレン基を有するポリオキシプロピレンデシルエーテルリン酸モノエステルのカリウム塩

c-3: テトラデシルリン酸モノエステルのナトリウム塩

\*3: ロジン塩系空気連行剤 (竹本油脂社製の商品名AE300)

\*4: ポリカルボン酸系セメント分散剤 (竹本油脂社製の商品名チューポールHP-11)

\*5: ナフタレンスルホン酸系セメント分散剤 (竹本油脂社製の商品名ポールファイン510AN)

### 【0071】

試験区分3 (コンクリートの調製及び評価)

実施例16～30及び比較例14～26 (コンクリートの調製)

表3に記載した調合条件で、50Lのパン型強制練りミキサーに普通ポルトランドセメント (比重=3.16、ブレン値3300)、細骨材 (大井川水系砂、比重=2.58) 及び粗骨材 (岡崎産碎石、比重=2.68) を順次投入して15秒間空練りした。次いで、いずれも目標スランプが $18 \pm 1$  cm、目標空気量が4～5%の範囲となるよう、試験区分1で調製した混和剤を水と共に投入して練り混ぜ、各例のコンクリートを調製した。混和剤の添加量は表4にまとめて示した。



【0072】

【表3】

水/セメント比 (%)	細骨材率 (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )			
		水	セメント	細骨材	粗骨材
47.1	47.0	164	348	826	967

【0073】

コンクリートの評価

調製した各例のコンクリートについて、空気量、スランプ、スランプ残存率を下記のように求め、結果を表4にまとめて示した。また各コンクリートの硬化体について、乾燥収縮率、凍結融解耐久性指数、促進中性化深さ及び圧縮強度を下記のように求め、結果を表5にまとめて示した。

【0074】

- ・空気量：練り混ぜ直後のコンクリート及び更に90分間静置したコンクリートについて、JIS-A1128に準拠して測定した。
- ・スランプ：空気量の測定と同時に、JIS-A1101に準拠して測定した。
- ・スランプ残存率：（90分間静置後のスランプ／練り混ぜ直後のスランプ）×100で求めた。
- ・乾燥収縮率：JIS-A1129に準拠し、各例のコンクリートを20℃×60%RHの調湿下で保存した材齢26週の供試体をコンパレータ法により測定した。数値が小さいほど乾燥収縮が小さいことを示す。
- ・凍結融解耐久性指数：各例のコンクリートについて、JIS-A1129の付属書2に準拠して測定した値を用い、ASTM-C666-75の耐久性指数で計算した数値を示した。この数値は、最大値が100で、100に近いほど凍結融解に対する抵抗性が優れていることを示す。
- ・圧縮強度：各例のコンクリートについて、JIS-A1108に準拠し、材齢7日と材齢28日で測定した。
- ・促進中性化深さ：各例のコンクリートについて、10×10×40cmの角型

供試体の打ち込み面、底面及び両端面をエポキシ樹脂でシールし、相対湿度 60 %、温度 20℃、炭酸ガス濃度 5 % の条件下で促進試験を行なった。材齢 13 週に供試体の断面を切断し、1 % フェノールフタレイン溶液を吹き付けて赤色化しない部分を中性化部分とし、外側からの幅を促進中性化深さとした。数値が小さいほど中性化が進まず、耐久性が優れていることを示す。

【0075】

【表 4】

区 分	添加した混和剤		調製したコンクリートの物性				
	種 類	添加量 *6	練り混ぜ 直後		90 分後		スランブ 残存率 (%)
			スラ ンブ (cm)	空気 量 (%)	スラ ンブ (cm)	空気 量 (%)	
実施例 16	P-1	0.34	18.6	47	15.9	46	85.5
	17	P-2	0.46	18.3	45	17.0	92.9
	18	P-3	0.40	18.3	44	15.1	80.3
	19	P-4	0.42	18.5	47	17.3	93.5
	20	P-5	0.50	18.2	49	14.7	80.8
	21	P-6	0.35	18.5	48	16.0	86.5
	22	P-7	0.41	18.6	45	15.2	81.7
	23	P-8	0.50	18.3	46	14.9	81.4
	24	P-9	0.35	18.4	45	16.0	87.0
	25	P-10	0.92	18.6	48	16.8	90.3
	26	P-11	0.80	18.5	46	15.2	82.2
	27	P-12	0.28	18.3	44	17.2	94.0
	28	P-13	0.33	18.7	48	15.0	80.2
	29	P-14	0.23	18.5	45	15.7	84.9
	30	P-15	0.70	18.8	47	16.0	85.1
比較例 14	R-1	0.32	18.4	46	14.0	42	76.1
	15	R-2	0.38	18.6	44	12.0	64.5
	16	R-3	0.44	18.5	45	13.5	73.0
	17	R-4	0.46	18.7	47	14.5	77.5
	18	R-5	0.71	18.1	45	8.5	47.0
	19	R-6	0.18	18.2	44	14.5	79.7
	20	R-7	1.70	18.4	47	13.3	72.3
	21	R-8	3.40	18.2	48	11.5	63.2
	22	R-9	0.34	18.5	48	14.9	81.4
	23	R-10	0.30	18.9	8.9	13.0	68.8
	24	R-11	0.20	18.7	44	14.8	79.1
	25	R-12	0.40	18.5	45	14.6	78.9
	26	R-13	0.52	18.2	48	7.9	43.4

【0076】

表4において、

\*6:セメント100部に対する混和剤の添加部

【0077】

【表5】

区 分	硬化体の物性				
	乾燥収縮率 ( $\times 10^{-4}$ ) 材齢26週	凍結融解耐久 性指数 (300サイクル)	促進中性 化深さ (mm)	圧縮強度 ( $\text{N}/\text{mm}^2$ )	
				材齢 7日	材齢 28日
実施例16	5.2	96	10.8	36.3	49.2
17	5.3	98	10.8	36.5	49.4
18	5.1	92	10.7	35.1	48.0
19	5.2	95	10.8	36.5	49.0
20	5.4	90	10.9	35.7	48.8
21	5.2	96	10.8	36.4	49.2
22	5.1	95	10.7	35.3	48.2
23	5.4	92	10.9	35.5	48.6
24	5.3	94	10.8	36.8	50.3
25	4.8	91	10.6	35.2	48.4
26	4.9	92	10.7	35.0	48.1
27	5.5	95	10.9	36.7	49.8
28	5.6	93	10.9	36.5	49.4
29	5.5	97	10.9	36.6	49.6
30	4.9	95	10.9	35.4	48.5
比較例14	5.4	52	12.1	34.1	47.5
15	5.5	55	12.3	34.3	47.7
16	5.4	48	12.1	33.6	47.0
17	5.9	35	12.6	33.9	47.2
18	6.0	46	12.4	34.3	47.8
19	7.1	94	14.0	36.2	49.0
20	6.2	65	10.8	33.5	45.2
21	6.5	60	10.7	32.0	42.9
22	5.3	30未満	10.9	36.0	49.1
23	*7	*7	*7	29.4	40.2
24	7.5	88	14.2	36.2	49.0
25	7.0	30未満	12.8	34.5	48.0
26	7.7	91	14.5	34.9	48.3

【0078】

表5において、

\*7:空気量が過多のため測定しなかった。

## 【 0 0 7 9 】

## 【発明の効果】

既に明らかなように、以上説明した本発明には、1) 経時的な低下の少ない優れた流動性を有すること、2) 得られる硬化体が優れた初期強度を発現すること、3) 得られる硬化体の乾燥収縮率が低いこと、4) 得られる硬化体が凍結融解作用に対する強い抵抗性を発揮すること、5) 得られる硬化体の中性化速度が遅いこと、以上の1)～5)の多機能をコンクリートへ同時に付与することができるという効果がある。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

経時的な低下の少ない優れた流動性を有すること、得られる硬化体が優れた初期強度を発現すること、得られる硬化体の乾燥収縮率が低いこと、得られる硬化体が凍結融解作用に対する強い抵抗性を発揮すること、得られる硬化体の中性化速度が遅いこと、以上の多機能をコンクリートへ同時に付与することができるコンクリート用多機能混和剤及びかかる多機能を同時に有するコンクリートを提供する。

【解決手段】

コンクリート用多機能混和剤として、特定のグラフト共重合体及び／又はその塩と、特定の（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテルと、特定の有機リン酸エステルとを所定割合で含有して成るものを用いた。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 5 5 1 7 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 3 6 2 1 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 7 日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区本町 4 丁目 1 番 1 3 号
氏 名	株式会社竹中工務店

特願 2 0 0 3 - 0 5 5 1 7 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 2 1 0 6 5 4 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 2 日
[変更理由]	新規登録
住 所	愛知県蒲郡市港町 2 番 5 号
氏 名	竹本油脂株式会社